WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/22968 **A1** C09D 133/06, 5/04, B05D 7/26

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

NL, PT, SE).

13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/00828

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 1994 (16.03.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 10 413.4

31. März 1993 (31.03.93)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]: Allensteiner Strasse 40 A, D-45770 Marl (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Strasse 97 D, D-48163 Münster (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent

(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(54) Title: NON-AQUEOUS THIXOTROPED PAINT AND METHOD OF PRODUCING MULTILAYER COATINGS WITH THIS PAINT

THIXOTROPIERTER (54) Bezeichnung: NICHTWÄSSRIGER LACK UND **VERFAHREN** ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

(57) Abstract

The invention concerns non-aqueous paints containing a polyacrylate resin and a urea-group-containing thixotroping agent. The paints are characterized in that the polyacrylate resin can be prepared by polymerizing (a) 16 to 51 % by wt. of a hydroxy-group-containing ester of acrylic or methacrylic acid or a mixture of these monomers, (b) 32 to 84 % by wt. of an aliphatic or cycloaliphatic ester of acrylic or methacrylic acid, but different from (a), with at least 4 C-atoms in the alcohol group, or a mixture of such monomers, (c) 0 to 2 % by wt. of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or a mixture of ethylenically unsaturated carboxylic acids and (d) 0 to 30 % by wt. of an ethylenically unsaturated monomer different from (a), (b), or (c) or a mixture of such monomers. The polyacrylate resin produced has an acid number between 0 and 15, a hydroxy number between 80 and 140 and a mean molecular weight between 1,500 and 10,000, the sum of the proportions of components (a), (b), (c) and (d) always giving 100 % by wt.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft nichtwäßrige Lacke, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel. Die Lacke sind dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 0 bis 2 Gew.% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger . |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | Œ | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LÜ | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| | | | | | |

NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPIERTER LACK UND VERFAHREN

ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

Die Erfindung betrifft einen nichtwäßrigen Lack, der ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges

Thixotropierungsmittel enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche.

Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 20 (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird
- (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
 - (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

sind bekannt.

PCT/EP94/00828

WO 94/22968

5

10

15

20

Nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, sind bekannt und werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-192 304, der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 23 59 923 und DE 18 05 693 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 beschrieben. Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in nichtwäßrigen Lacken soll unter anderem die Applikation von relativ dicken Lackschichten ermöglicht werden, ohne daß es zu störenden "Läuferbildungen" kommt. Nachteiligerweise liefern nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, insbesondere bei hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen, die hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes, insbesondere hinsichtlich Verlauf und Glanz unbefriedigend sind.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, nichtwäßrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, bereitzustellen, welche Lackfilme mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Oberflächeneigenschaften liefern.

25

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, daß in den nichtwäßrigen Lacken ein Polyacrylatharz eingesetzt wird, das herstellbar ist, indem

- 30 (a) 16 bis 51, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
- 35 (b) 32 bis 84, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphati-

3

schen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

- 5 (c) 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
- (d) 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% eines von

 (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen

 Monomeren
- zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis
 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis
 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren
 Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise
 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe
 der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und
 20 (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerengemisch sowie ein oder meh-

4

rere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

10

15

20

25

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid,
Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid,
tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5trimethylhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (c) eingestellt werden.
Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie
ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a)
steuerbar.

ĭ

5

10

15

Als Komponente (a) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyppropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat; Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. &-Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

Die Zusammensetzung der Komponente (a) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

20

$$\frac{1}{T_{G}} = \sum_{n=1}^{M_{G}} \frac{W_{n}}{T_{Gn}}$$

25

30

 $T_G = Glasübergangstemperatur des Polymeren$ <math>x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisiertenMonomere,

 $W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers$ $T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer$

35 näherungsweise berechnet werden.

5

10

15

20

25

30

35

6

Als Komponente (b) kann im Prinzip jeder von (a) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (b) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Komonente (c) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (c) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jedes von (a), (b) und (c) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (d) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester. Als Komponente (d) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt.

5

10

15

20

25

30

35

7

Die Zusammensetzung der Komponente (d) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken enthaltenen harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel sind bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 18 05 693 und DE 23 59 923 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 ausführlich beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzten harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel werden vorzugsweise durch Umsetzung von Monoaminen oder Mischungen aus Monoaminen mit Polyisocyanaten oder Mischungen aus Polyisocyanaten hergestellt, wobei die Monoamine und die Polyisocyanate in solchen Mengen miteinander umgesetzt werden, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Aminogruppen und Isocyanatgruppen zwischen 1,2 und 0,4, vorzugsweise zwischen 1,0 und 0,8 liegt. Als Monoamine werden vorzugsweise primäre Monoamine, besonders bevorzugt araliphatische oder aliphatische primäre Monoamine, ganz besonders bevorzugt aliphatische primäre Monoamine mit mindestens 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Monoamine werden genannt: Benzylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, iso-Nonanylamin, iso-Tridecylamin, n-Decylamin und Stearylamin.

Als Polyisocyanate können im Prinzip alle mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthaltende organi-5 schen Verbindungen eingesetzt werden. Es können auch isocyanatgruppenhaltige Reaktionsprodukte aus beispielsweise Polyolen und Polyaminen und Polyisocyanaten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diisocyanate, ganz besonders bevorzugt aliphatische Diisocyanate, 10 insbesondere Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyisocyanate werden genannt: Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, w,w-Dipropyl-ather-diisocyanat, Cyclohexyl-1.4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 15 1,5-Dimethyl-(2,4-W-diisocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Dimethyl-(2,4-W-diisocyanato-ethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-(2,4-W-diisocyanato-methyl)-benzol, 1.3,5-Triethyl-(2,4-W-diisocyanato-methyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophorondi-20 isocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel wird vorzugsweise in Gegenwart des erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharzes hergestellt. Dabei wird üblicherweise so vorgegangen, daß die Aminkomponente zu einer Lösung des Acrylatharzes in einem organischen

Lösemittel bzw. in einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gegeben wird und dann das Polyisocyanat möglichst schnell und unter sehr starkem Rühren zugegeben wird. Die so erhaltene Mischung aus harnstoffgruppenhaltigem Thixotriopierungsmittel und Polyacrylatharz kann dann in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzt werden.

9

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke enthalten 30 bis zu 70, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% organische Lösemittel, wie z.B.: aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone sowie Glykolether und Glykoletherester.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke können neben den organischen Lösemitteln, dem Polyacrylatharz und dem harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel noch Vernetzungsmittel, weitere mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharz verträgliche Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe, Lichtschutzmittel und weitere für Lacke typische Zusätze enthalten.

10

15

20

25

30

35

Es ist bevorzugt, daß die nichtwäßrigen Lacke 25 bis 100, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt an Polyacrylatharz, eines Vernetzungsmittels bzw. einer Mischung aus Vernetzungsmitteln enthalten. Als Beispiele für einsetzbare Vernetzungsmittel werden Aminoplastharze, insbesondere veretherte Melamin-Formaldehydkondensate sowie blockierte und unblockierte Polyisocyanate sowie Mischungen aus diesen Vernetzungsmitteln genannt. Das Vernetzungsmittel wird in einer solchen Menge zugegeben, daß das Äquivalentverhältnis zwischen den reaktiven Gruppen des Bindemittels und den reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels zwischen 1,5 zu 0,5 und 0,5 zu 1,5, vorzugsweise zwischen 1,2 zu 0,8 und 0,8 zu 1,2 liegt.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke enthalten das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 30,0, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den

10

Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke.

Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacke können mit Hilfe üblicher Applikationsmethoden, insbesondere durch Spritzen auf jedes beliebige Substrat, insbesondere auf Metalle, Holz, Kunststoff usw. appliziert werden.

Mit den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken lassen sich Lackoberflächen mit so herausragenden Oberflächeneigenschaften herstellen, daß sie auch zur Lackierung von Automobilkarosserien, insbesondere als transparente Lacke bei der Herstellung von zweischichtigen Decklackierungen des base coat/clear coat-Typs eingesetzt werden können. Zweischichtige Decklackierungen des Base coat/clear coat-Typs werden hergestellt, indem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

- 25 (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen ein-30 gebrannt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Angaben, in Teilen oder Prozenten, sind, sofern nichts anderes angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen.

5

10

15

11

Beispiel 1: Herstellung einer Polyacrylatharzlösung

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 878 Teile eines handelsüblichen aromati-5 schen Lösemittels mit einem Siedebereich von 158°C bis 172°C vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Dann wird eine Mischung α aus 87 Teilen des aromatischen Lösemittelgemisches und 87 Teilen t-Butylperoctoat in einer solchen Geschwindigkeit unter Rühren zugegeben, daß die 10 Zugabe der Mischung α nach 4,75 h abgeschlossen ist. 15 min nach Beginn der Zugabe der Mischung α wird eine Mischung B bestehend aus 630 Teilen t-Butylacrylat, 217 Teilen n-Butylmethacrylat, 72 Teilen i-Butylmethacrylat, 116 Teilen Styrol, 326 Teilen Hydroxypropyl-15 methacrylat und 87 Teilen Butandiol-1,4-monoacrylat in einer solchen Geschwindigkeit zu der Reaktionsmischung gegeben, daß die Zugabe der Mischung ß nach 4 h abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der Mischung α 20 wird das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 140°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Acrylatharzlösung weist einen Feststoffgehalt von 62,3% (1 h, 130°C; Umluftofen), eine Viskosität von 7,2 dPas (ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter, 23°C), eine Säurezahl von 4,9 und eine Hydroxylzahl von 25 111, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, auf.

Beispiel 2: Herstellung einer Thixotropierungsmittel enthaltenden Polyacrylatharzlösung

30

35

3

In den 2,5 l-Rührbehälter eines Dissolvers mit einer Dissolverscheibe des Durchmessers von 90 mm werden 1850 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 130 g n-Butylacetat und 61 g n-Hexylamin in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. In ein Vorlagegefäß

12

werden 130 g n-Butylacetat und 50 g Hexamethylendiisocyanat eingewogen und vorgemischt. Es wird bei 1400 U/min. dissolvert und der Inhalt der Vorlage innerhalb von 10 min. gleichmäßig in den Rührbehälter dosiert. Danach wird weitere 20 min. bei 1400 U/min. dissolvert. Es entsteht eine thixotrope Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 50 % davon 5 % Harnstoffteilchen.

10 Beispiel 3: Herstellung eines transparenten Decklackes

In ein 2 1-Rührgefäß werden in der angegebenen Reihenfolge eingewogen und durch Rühren vermischt: 523,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlö-15 sung, 360,0 g der in Beispiel 2 beschriebenen thixotropen Dispersion, 342,0 g eines handelsüblichen, butanolveretherten, iminogruppenhaltigen Melaminformaldehydharzes, 80 %-ig gelöst in n-Butanol, 18,0 g eines handelsüblichen UV-Absorbers auf Basis eines Benztriazol-20 derivates, gelöst in 45 g Xylol, 15,0 g eines handelsüblichen Radikalfängers auf Basis eines sterisch gehinderten Piperidinderivates, gelöst in 30 g Xylol, 15,0 g einer 1 %-igen Lösung eines handelsüblichen modifizierten Polysiloxans als Verlaufsmittel, 60,0 g n-Butanol 25 und 91,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen aromatischen Lösemittels.

Der so hergestellte transparente Decklack hat einen nichtflüchtigen Anteil von 52,0 % und eine Viskosität von 43 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C.

è

13

Beispiel 4: Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung des basecoat/clearcoat Typs

- 5 Auf handelsübliche mit Zinkphosphat passivierte Karosseriebleche, - z.T. mit einer Lochreihe (Löcher mit 1 cm Durchmesser) - beschichtet mit 23 μm einer handelsüblichen kationischen Elektrotauchlackierung und 35 µm eines handelsüblichen grauen Einbrennfüllers werden mit einer pneumatischen Hochleistungsspritz-10 pistole in zwei Aufträgen 14 μm (gemessen als Trockenfilm) eines handelsüblichen wäßrigen silberfarbenen Metallicbasislacks aufgebracht. Die Bleche werden 5 min. in einem Umluftofen bei 80°C vorgetrocknet und auf 40°C abgekühlt. Dann wird der in Beispiel 3 beschriebe-15 ne transparente Decklack, der mit einer Mischung aus 60 % Xylol und 40 % n-Butylacetat auf eine Viskosität von 28 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C, eingestellt wurde, mit der genannten Spritzpistole in zwei Spritzgängen so appliziert, daß Trockenfilm-20 schichtdicken von 20 bis 65 µm entstehen. Zusätzlich werden Bleche mit einer Trockenfilmschichtdicke des transparenten Decklackes von 42 µm hergestellt.
- Die Bleche werden 8 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Dann wird ein Teil der Bleche in vertikaler Stellung (75°) und die übrigen Bleche liegend in einem Umluftofen für 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Nach Abkühlung werden die Lackierungen beurteilt.

30

Die vertikal getrockneten Lochbleche zeigen bis zu Schichtdicken von 57 μm an den Löchern keine Läufer die länger als 0,5 cm sind.

Der metallische Effekt, gemessen durch Reflektionsmessung von Licht mit einem Goniophotometer in Aufsicht

14

und Schrägsicht, unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 4 %.

5 Der Glanz der Lackierungen, gemessen im Winkel von 20°, ist bei allen Tafeln und Schichtdicken größer als 89 %.

Der Verlauf der transparenten Decklackschichten über der Metallic-Basislack-Schicht, gemessen als DOI (Abbildungsschärfe, Gerät nach NISSAN) unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 8 %.

<u>Patentansprüche</u>

5

15

20

25

- Nichtwäßriger Lack, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem
- (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen

 Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder
 eines Gemisches aus solchen Monomeren
 - (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren.
 - (c) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
 - (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
 - zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.
- 35 2. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente

PCT/EP94/00828

(a) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird.

5

10

15

- 3. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (b) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.
- 4. Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (d) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.
- Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem 16 bis 28 Gew.-% der Komponente (a), 32 bis 63 Gew.-% der Komponente (b), 0 bis 1 Gew.-% der Komponente (c) und 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (d) zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden.
 - 6. Nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus isocyanatgruppenhaltigen Verbin-

dungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser herstellbar ist.

- 7. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.
- 8. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines aliphatischen
 primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.
- 9. Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem
- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substrat-20 oberfläche aufgebracht wird
 - (2) der in Stufe (1) aufgebrachte Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird
 - (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- 30 (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

25

35

dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (3) ein nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als transparenter Decklack eingebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna I Application No
PCT/EP 94/00828

| | and the second s | | | |
|--|--|---|---|--|
| A. CLASS IPC 5 | ification of subject matter C09D133/06 C09D5/04 B05D7/ | 26 | · | |
| According t | to International Patent Classification (IPC) or to both national classification | ssification and IPC | . 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 | |
| B. FIELDS | SEARCHED | | | |
| Minimum d IPC 5 | locumentation searched (classification system followed by classifi CO9D B05D | cation symbols) | | |
| | tion searched other than minimum documentation to the extent th | | · | |
| Electronic o | lata base consulted during the international search (name of data | base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUN | MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | <u> </u> | |
| . Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of th | e relevant passages | Relevant to claim No. | |
| х | US,A,4 965 317 (KANIA ET AL) 23 October 1990 see claim 1; example 4 | | 1 | |
| A | EP,A,O 261 863 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 30 March 1988 see examples 1-3,5-8 | | 1 | |
| | | | | |
| Fur | ther documents are listed in the continuation of box C. | Patent family members are listed | in annex. | |
| 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but | | or priority date and not in conflict we died to understand the principle or to invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the description of the particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art. | cument of particular relevance; the claimed invention not be considered novel or cannot be considered to volve an inventive step when the document is taken alone cument of particular relevance; the claimed invention not be considered to involve an inventive step when the cument is combined with one or more other such docuents, such combination being obvious to a person skilled | |
| Date of the | actual completion of the international search | Date of mailing of the international s | earch report | |
| 3 | August 1994 | - 3. 08. 94 | | |
| Name and | mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Schueler, D | | |

J 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

. ormation on patent family members

Interna 1 Application No PCT/EP 94/00828

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---------------------|----------------------------------|--|--|
| US-A-4965317 | 23-10-90 | NONE | | |
| EP-A-0261863 | 30-03-88 | JP-A- JP-B- DE-A- US-A- | 1163279 6037602 3781856 4839406 | 27-06-89 18-05-94 29-10-92 13-06-89 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 94/00828

| A. KLASSI IPK 5 | FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09D133/06 C09D5/04 B05D7/26 | | · |
|--------------------|---|---|---|
| Nach der In | ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla | assifikation und der IPK | |
| · | RCHIERTE GEBIETE | | |
| | ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo | ile) | |
| IPK 5 | CO9D B05D | | |
| Recherchier | te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so | weit diese unter die recherchierten Gebiete | : fallen |
| | | | ÷. |
| Während de | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N. | ame der Datenbank und evtl. verwendete | Suchbegriffe) |
| , | | | |
| C. ALS W | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab | e der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | US,A,4 965 317 (KANIA ET AL) 23. 1990 | Oktober | 1 |
| | siehe Anspruch 1; Beispiel 4 | | |
| A | EP,A,O 261 863 (NIPPON OIL & FATS 30. Marz 1988 | 1 | |
| | siehe Beispiele 1-3,5-8 | | |
| | | | |
| l | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | , | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | · · | | |
| Wei | itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu | X Siehe Anhang Patentfamilie | |
| * Besonder | e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : | "T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlic | m internationalen Anmeldedatum |
| "A" Veröfi | Tentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist | Anmeldung night kollidiert, sondern r | nur zum Verständnis des der |
| "E" älteres | Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen | Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist | |
| "L" Veröfi | fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer | "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend betr | lichung nicht als neu oder auf achtet werden |
| ander soll o | ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie | kann nicht als auf erfinderischer Tätig | keit beruhend betrachtet |
| 'O' Veröf | führt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, | werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategorie i | n Verbindung gebracht wird und |
| 'P' Veröft | Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht fentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach | diese Verbindung für einen Fachmani *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselt | |
| | heanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 3 Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Re | cherchenberichts |
| | 3. August 1994 | - 3. 08. 94 | |
| Name und | Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 | Bevollmächtigter Bediensteter | |
| | NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, | Schueler, D | |
| ı | Fax: (+31-70) 340-3016 | Schueler, D | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Interna tles Aktenzeichen
PCT/EP 94/00828

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| US-A-4965317 | 23-10-90 | KEINE | | |
| EP-A-0261863 | 30-03-88 | JP-A- JP-B- DE-A- US-A- | 1163279 6037602 3781856 4839406 | 27-06-89 18-05-94 29-10-92 13-06-89 |